

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-276232

(43)Date of publication of application : 07.10.2004

(51)Int.Cl.

B82B 1/00
H01J 9/02
// C08K 7/06
C08L 79/02
C08L 83/08
C08L101/02

(21)Application number : 2004-041271

(22)Date of filing : 18.02.2004

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(72)Inventor : FUJIKAWA MASAHIRO
SAWADA TAKAO
KOBAYASHI TOSHIO

(30)Priority

Priority number : 2003046187 Priority date : 24.02.2003 Priority country : JP

(54) CARBON NANOTUBE DISPERSION LIQUID AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dispersion liquid capable of providing flat carbon nanotube film by uniformly dispersing easily flocculating carbon nanotubes and a method of manufacturing the dispersion, and an electronic emission source and a light emitting display element obtained by using the dispersion liquid.

SOLUTION: The carbon nanotube dispersion liquid comprises a polymeric compound having a plurality of amino groups, an organic solvent, and carbon nanotubes. The electronic emission source and the light emitting display element are obtained by using the dispersion liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-276232

(P2004-276232A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
B 8 2 B 1/00	B 8 2 B 1/00	4 J 0 0 2
H 0 1 J 9/02	H 0 1 J 9/02	5 C 1 2 7
// C 0 8 K 7/06	C 0 8 K 7/06	
C 0 8 L 79/02	C 0 8 L 79/02	
C 0 8 L 83/08	C 0 8 L 83/08	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-41271 (P2004-41271)	(71) 出願人	000006013
(22) 出願日	平成16年2月18日 (2004. 2. 18)		三菱電機株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-46187 (P2003-46187)		東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(32) 優先日	平成15年2月24日 (2003. 2. 24)	(74) 代理人	100065226
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 朝日奈 宗太
		(74) 代理人	100098257
			弁理士 佐木 啓二
		(74) 代理人	100117112
			弁理士 秋山 文男
		(72) 発明者	藤川 正洋
			東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
			菱電機株式会社内
		(72) 発明者	澤田 隆夫
			東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
			菱電機株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ分散液およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】凝集しやすいカーボンナノチューブを均一に分散させて、平坦なカーボンナノチューブ膜を得ることができる分散液および該分散液の製造方法、ならびに、該分散液を用いて得られる電子放出源および発光表示素子を提供する。

【解決手段】複数のアミノ基を有する高分子系化合物、有機溶媒ならびにカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ分散液を得、該分散液を用いて電子放出源および発光表示素子を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のアミノ基を有する高分子系化合物、有機溶媒ならびにカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ分散液。

【請求項 2】

複数のアミノ基を有する高分子系化合物が、塩基櫛形ブロックコポリマーである請求項 1 記載のカーボンナノチューブ分散液。

【請求項 3】

複数のアミノ基を有する高分子系化合物が、シランカップリング剤である請求項 1 記載のカーボンナノチューブ分散液。

10

【請求項 4】

有機溶剤が、水酸基を含有し炭素数が 4 以上である請求項 1、2 または 3 記載のカーボンナノチューブ分散液。

【請求項 5】

複数のアミノ基を有する高分子系化合物を含んだ有機溶剤にカーボンナノチューブを分散させるカーボンナノチューブ分散液の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1、2、3 または 4 記載の分散液を用いて得られる電子放出源。

【請求項 7】

請求項 6 記載の電子放出源を有する表示発光素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、均一なカーボンナノチューブ分散液、およびその製造方法に関する。さらに、本発明は、該分散液を用いて得られる電子放出源および表示発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、電子源、導電膜、電池など幅広い応用が考えられており、そのためにはカーボンナノチューブのナノ微粒子粉体を均一に分散させる必要がある。しかし、カーボンナノチューブは、凝集しやすく分散が困難なため、超音波などを使用しても、十分な分散ができないという問題があった。

30

【0003】

カーボンナノチューブの分散方法としては、双極性非プロトン溶剤を含んだ有機溶剤に、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバーを超音波照射または攪拌により分散させて、遠心分離法または濾過法により微粒子の選別を行なう方法がある（たとえば、特許文献 1 参照）。しかし、この方法では、カーボンナノチューブは十分に分散しないため、選別したのちに、以降の工程でスラリー化する場合には、基板などに塗布する際に再凝集する可能性がある。このため、均一で平坦なカーボンナノチューブ膜を得ることができなかった。したがって、カーボンナノチューブ膜を電子放出源として用いた電子放出素子を製造した場合、絶縁膜を厚くしなければ、短絡が生じ、電子放出素子として機能せず、また、絶縁膜を厚くしても、その電子放出開始電圧が高くなるなど、デバイスとしての性能が劣化するという問題があった。

40

【0004】

【特許文献 1】特開 2002-255528 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、凝集しやすいカーボンナノチューブを均一に分散させ、平坦なカーボンナノチューブ膜を得ることができる分散液を提供することを目的とする。また、該分散液を用いて得られる電子放出源および該電子放出源を有する表示発光素子を提供することを目的

50

とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、複数のアミノ基を有する高分子系化合物、有機溶媒ならびにカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ分散液に関する。

【0007】

また、本発明は、複数のアミノ基を有する高分子系化合物を含んだ有機溶剤にカーボンナノチューブを分散させるカーボンナノチューブ分散液の製造方法に関する。

【0008】

さらに、本発明は、カーボンナノチューブ分散液を用いて得られる電子放出源および表示発光素子に関する。 10

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、凝集しやすいカーボンナノチューブ微粒子が均一に分散したカーボンナノチューブ分散液を得ることができる。本発明で得られるカーボンナノチューブ分散液を用いて得られる平坦なカーボンナノチューブ膜を利用した電子放出源および発光表示素子は、優れた性能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

実施の形態1 20

本発明のカーボンナノチューブ分散液は、複数のアミノ基を有する高分子系化合物、カーボンナノチューブならびに有機溶剤からなる。

【0011】

カーボンナノチューブは、アーク放電または化学気相成長法（CVD法）によって作製される。作製されたカーボンナノチューブに、400～600℃における熱処理または硫酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水などによる酸処理を施すことにより、アモルファスカーボンなどの不純物が取り除かれ、純度の高いカーボンナノチューブを得ることができる。

【0012】

カーボンナノチューブとしては、単層構造であるシングルウォールカーボンナノチューブから、多層構造であるマルチウォールカーボンナノチューブなどが好ましく用いられる。カーボンナノチューブの直径が小さいほど、電界集中がかかりやすく、電子放出が容易な点から、電子源用としては、とくにシングルウォールカーボンナノチューブやダブルウォールカーボンナノチューブが好ましい。カーボンナノチューブの直径は、1～10nm、長さは0.1～10μmであることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が1nm未満のシングルウォールカーボンナノチューブでは、電子放出による劣化が大きく、寿命が短くなる傾向がある。 30

【0013】

有機溶剤としては、カーボンナノチューブが分散しやすい点から、水酸基を有する炭素数4以上のものが好ましい。具体的には、ブチルカルビトール（BC）、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、テルピネオール、アビエチノールなどがあげられるが、これらに限られるものではない。特に、カーボンナノチューブの分散性の点からα-テルピネオールが望ましい。また、ブチルカルビトールアセテート（BCA）を混入して使用することもある。 40

【0014】

有機溶剤の量は、成膜方法により配合比を変えて調合する。たとえば、印刷用ペーストであるとカーボンナノチューブ1に対して、有機溶剤の重量比が85～98、スピンコートやスプレー法については、有機溶剤の重量比が98以上になることが好ましい。

【0015】

本発明で使用する複数のアミノ基を有する高分子系化合物は、カーボンナノチューブに対して親和性があるアミノ基を有し、かつ溶媒に対して親和性のある部分を有するため、 50

分散剤として作用する。アミノ基は、カーボンナノチューブの構造欠陥でない部分とも相互作用できる点で優れている。

【0016】

ここで、高分子系化合物とは、ポリマーやオリゴマーなどの重合体をいう。ただし、モノマーであっても、反応系内において容易に重合する場合は、高分子系化合物として含む。これらの中でも、カーボンナノチューブを好適に分散できることから、オリゴマー状態で使用することが好ましい。

【0017】

複数のアミノ基を有する高分子系化合物としては、塩基樹脂ブロックポリマーやシランカップリング剤などをあげることができ、これらを添加することで、凝集しやすいカーボンナノチューブ微粒子を均一に分散させることができる。

【0018】

塩基樹脂ブロックポリマーは、図1に示すように、主鎖1aにカーボンナノチューブに対して親和性を有するアミノ基を有し、側鎖1bに溶媒和として機能する官能基（たとえば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル基など）を有する。

【0019】

塩基樹脂ブロックポリマーの分散作用を、図1において説明する。2はカーボンナノチューブ、3は有機溶剤を表す。

【0020】

分散剤である塩基樹脂ブロックポリマー1は、溶媒和部分を構成する複数の側鎖1bがあたかも櫛の歯のように主鎖1aに結合されているものである。塩基樹脂ブロックポリマー1において、櫛形構造の背に当たる主鎖1aにはアミノ基が存在し、この塩基がアンカー部としてカーボンナノチューブ2に吸着する。なお、前記溶媒和部分は、溶媒に親和性を有する部分であって、親水性また疎水性の構造をいう。前記溶媒和部分は、たとえば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル基などを有する。

【0021】

塩基樹脂ブロックポリマーとしては、市販品を用いることができる。たとえば、アビシア（株）製のソルスパス13240、ソルスパス13650、ソルスパス13940、ソルスパス24000SC、ソルスパス24000GR、ソルスパス28000などを用いることができる。

【0022】

本発明のカーボンナノチューブ分散液においては、塩基樹脂ブロックポリマーがカーボンナノチューブに吸着するため、カーボンナノチューブは、隣接するカーボンナノチューブとくっつかなくなり、凝集せずに均一に分散するようになる。

【0023】

本発明において、シランカップリング剤とは、図2に示すように、主鎖4aが、シロキサン結合を有し、一方の側鎖4bにカーボンナノチューブ親和性基であるアミノ基を有し、側鎖4cに溶媒和として機能する官能基（たとえば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル基など）を有する重合体や、該重合体を構成するモノマーをいう。

【0024】

シランカップリング剤を、図2において説明する。2はカーボンナノチューブ、3は有機溶剤を表す。

【0025】

シランカップリング剤4は、容易に加水分解して、シロキサン結合を形成し、オリゴマー化できるため好ましい。主鎖4a中のケイ素原子には、多数のカーボンナノチューブ親和性基であるアミノ基を有し、これらの基がアンカー部としてカーボンナノチューブ2に吸着する。なお、前記溶媒和部分は、溶媒に親和性を有する部分であって、親水性また疎水性の構造をいう。前記溶媒和部分は、たとえば、水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基などを有する。

【0026】

また、シランカップリング剤 4 は、カーボンナノチューブ親和性基であるアミノ基を有するが、その他にも、ビニル基、エポキシ基などのカーボンナノチューブ親和性基を有することができる。

【0027】

シランカップリング剤としては、市販品を用いることができる。たとえば、信越化学工業（株）製の KBM-602、KBM-603、KMB-903、KBE-903 などを用いることができる。

【0028】

シランカップリング剤は、例えば、図 3（a）に示すモノマーに、水またはアルコールに水を加えたものを混合すると加水分解されて、図 3（b）に示すシラノールとなり、さらに部分的に縮合して図 3（c）に示すオリゴマーとなる。本発明においてシランカップリング剤 4 は、図 3（c）に示すオリゴマー状態のものを使用することが好ましい。ただし、例えば、モノマーに水等を加えずに使用した場合やこれらの混合物の状態で使用しても、十分に分散剤としての効果を発揮するため、好適にも用いることができる。

【0029】

これらのシランカップリング剤 4 とカーボンナノチューブを混合することにより、シランカップリング剤がカーボンナノチューブに吸着し、隣接するカーボンナノチューブとくっつかなくなり、凝集せずに、均一に分散するようになる。

【0030】

また、前記シランカップリング剤のケイ素の変わりにアルミニウムに置換したアルミニウム系カップリング剤やチタン置換したチタン系カップリング剤を用いてもよい。

【0031】

複数のアミノ基を有する高分子系化合物の添加量は、カーボンナノチューブ 100 重量部に対して 1 重量部以上、さらには 1～100 重量部であることが好ましい。1 重量部未満ではカーボンナノチューブに対し、相対量が少ないため、十分な吸着が不可能で、分散状態が悪くなる傾向があり、100 重量部をこえると過飽和状態になり、溶液中に残留する傾向がある。ただし、後の焼成工程で分散剤は、分解飛散するので、過飽和状態でもとくに問題ない。

【0032】

本発明のカーボンナノチューブ分散液の製造方法は、とくに限定されないが、たとえば、有機溶剤に複数のアミノ基を有する高分子系化合物を溶解させたのち、前述の精製されたカーボンナノチューブを混入させた液を、超音波、ボールミル、ビーズミル、攪拌機などを用いて攪拌分散させることにより、カーボンナノチューブ分散液を製造することができる。特に、直径 0.5～3 mm のジルコニアなどのボールを用い、ビーズミルで粉砕することにより効率よく粉砕分散させることができる。このときのカーボンナノチューブの平均粒径は 0.1～1.5 μm になる。

【0033】

本発明において、有機溶剤中にカーボンナノチューブを分散させる際には、製造するカーボンナノチューブ分散液の塗布方法に合わせて、有機溶剤の種類および分散液の粘度を調整すればよい。たとえば、印刷法で成膜形成する場合には、テルピネオール、ブチルカルピトールなどの有機溶剤中にカーボンナノチューブを分散させておき、遠心分離などで有機溶剤を適量除去したのち、エチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などの樹脂を添加して乳鉢などで混合し、ペーストにすることができる。なお、エチルセルロースなどの樹脂は、攪拌分散処理の最終段階に添加してもよい。これらの樹脂は、ペーストにして成膜するときには粘度をあげパターン形成するため、またカーボンナノチューブ粒子を基板に接着するために混入する。エチルセルロースなどの樹脂を添加する場合には、カーボンナノチューブ 100 重量部に対して 0～300 重量部添加することが好ましい。300 重量部をこえると粘度があがり、一般的な成膜法であるスピンコート法やインクジェット法などでは成膜が困難になる。

【0034】

実施の形態 2

本発明のカーボンナノチューブ分散液を用いた電子放出源および表示発光素子の構成および製造方法について述べる。

【0035】

図4に、カーボンナノチューブ分散液を使用した表示発光素子の構成を示す。図4において、5は上部基板、6は下部基板、7はカソード電極、10はゲート電極、11は蛍光体層、12はアルミ膜層、13は開口部である。

【0036】

上部基板5としては、パネル形成に容易なソーダガラスやホワイガラスなどが用いられ、下部基板6にも前記上部基板5と同じものを使用する。下部基板6上に、カソード電極7となる導電膜層が形成される。カソード電極7は、ITO、銀、アルミニウムなどの材料を用いて、印刷法、真空蒸着法、スパッタ法などにより成膜することができる。得られるカソード電極7上に、本発明のカーボンナノチューブ分散液を用いて、印刷法、スピ
ンコート法、インクジェット法などにより、カーボンナノチューブ膜8を成膜する。カー
ボンナノチューブ膜8の厚さは、1~8 μ m、とくには2~5 μ mとすることが好ましい
。カーボンナノチューブ膜8の厚さが1 μ m未満では、開口部形成のエッチング工程でカ
ーボンナノチューブ膜がダメージをうけ、十分な膜厚を保持できない傾向にあり、8 μ m
をこえると次工程の絶縁膜形成の工程で、均一な膜ができなくなる傾向にある。成膜した
カーボンナノチューブ膜8が、電子放出源となる。カーボンナノチューブ膜8上に、ガラ
スペースなどを用いて、印刷、スピ
ンコートなどにより、絶縁層9を成膜する。つぎに
、絶縁層9上に、銀、アルミニウムなどを用いて、真空蒸着法や印刷法により、引き出し
電極となるゲート電極10を成膜する。

【0037】

続いて、フォトリソ技術により、レジスト膜（たとえば、クラリアント社製AZP4330）をスピ
ンコート法で塗布し、マスク露光によりパターンを形成させる。そののち、
ドライエッチング法またはウェットエッチング法により、前記ゲート電極10および絶縁
層9に、5~10 μ mの微小な開口部13を作り、カーボンナノチューブ膜8が露出する
ような状態にする。このようにして、電子放出部が形成される。

【0038】

本発明では、カーボンナノチューブが均一に分散した液を用いて成膜することにより、
カーボンナノチューブ膜8の凹凸を±1 μ m以下、さらには±0.5 μ mにすることがで
きる。よって、カーボンナノチューブ膜8上に形成される絶縁層が3~5 μ m程度の厚さ
であっても、ゲート電極10との短絡がない。したがって、電子放出開始電圧が、たと
えば、8~10Vの電子放出源を得ることができる。また、得られる電子放出源は、均一に
電子を放出することができる。

【0039】

一方、従来の分散性の低いカーボンナノチューブの分散液を用いて、カーボンナノチュ
ーブの凝集した膜で電子放出部を作製すると、カーボンナノチューブの凝集した突起部分
とゲート電極が短絡し、素子として機能しない不具合が多発する。そのため、絶縁層を厚
くする必要があった。しかし、そのために、絶縁層形成プロセスに多くの時間がかかるう
えに、カーボンナノチューブ膜と引き出し電極となるゲート電極の距離が大きくなるため
に、電子放出源の性能に大きく係わる電子放出開始電圧が高くなるという不具合があつた
。

【0040】

前述の方法により得られた電子放出部に対向する発光部は、上部基板5上の、下部基板
6上に形成したカソード電極7に対応した位置に、赤、青、緑の各蛍光体層11が、印刷
法やスピ
ンコート法などにより形成され、その上に電極となるアルミ膜層12がベタ膜と
して形成される。本発明で得られる蛍光面構造は、現行のテレビ管に用いられる蛍光面と
同構造であり、高輝度を得ることができる。また、本発明で得られる傾向面構造は、上部
基板5上に、ITOやSnOなどの透明電極を形成し、その上に蛍光体を印刷法などによ

り塗布する構造であってもよい。

【0041】

本発明の表示発光素子は、低電圧駆動、低消費電力、高輝度、高精細などの性能に優れ、たとえば、家庭用大画面テレビ、インフォメーションディスプレイなどに利用することができる。

【実施例】

【0042】

実施例 1

化学気相成長法（CVD法）によって作られたカーボンナノチューブを、550℃大気中で焼成し、濃硫酸と濃硝酸を1対1で混合した液に5分間放置し、液を遠心分離で取り除く処理をすることにより、アモルファスカーボンなどの不純物を取り除く精製を行ない、純度の高いカーボンナノチューブを得た。 19

【0043】

α -テルピネオール200mLに、塩基櫛形ブロックコポリマーであるソルスパス24000GRを0.15g（カーボンナノチューブ100重量部に対して5重量部）溶解し、得られたカーボンナノチューブ（直径5nm）3gを混入した。得られた液を、直径1mmのジルコニアボールでビーズミルを用いて5時間攪拌し、カーボンナノチューブ粒子の平均粒径0.1 μ mの分散液を得た。

【0044】

得られた分散液を遠心分離器（または濾過器、乾燥炉）で余分な有機溶剤を抜き、有機溶剤量を調整した。そこにエチルセルロースをカーボンナノチューブ100重量部に対して100重量部になるように添加した。その後、自動乳鉢で2時間混練し、ペーストにして印刷法により成膜した。印刷膜を、倍率2500倍で観察した結果を図5（b）に示す。印刷膜中、凝集粒はなく、カーボンナノチューブが均一に分散されていることがわかる。したがって、塩基櫛形ブロックコポリマーがカーボンナノチューブに吸着し、分散剤として働いていることがわかる。 20

【0045】

実施例 2

実施例1と同様の方法で純度の高いカーボンナノチューブを得た。

【0046】

α -テルピネオール200mLに、シランカップリング剤であるKBM603（信越化学工業（株）製）を3g（カーボンナノチューブ100重量部に対して100重量部）溶解し、得られたカーボンナノチューブ（直径5nm）3gを混入した。得られた液を、直径1mmのジルコニアボールでビーズミルを用いて5時間攪拌し、カーボンナノチューブ粒子の平均粒径0.2 μ mの分散液を得た。 30

【0047】

得られた分散液を遠心分離器（または濾過器、乾燥炉）で余分な有機溶剤を抜き、有機溶剤量を調整した。そこにエチルセルロースをカーボンナノチューブ100重量部に対して100重量部になるように添加した。その後、自動乳鉢で2時間混練し、ペーストにして印刷法により成膜した。印刷膜を、倍率2500倍で観察した結果を図5（c）に示す。印刷膜中、凝集粒はなく、カーボンナノチューブが均一に分散されていることがわかる。したがって、シランカップリング剤がカーボンナノチューブに吸着し、分散剤として働いていることがわかる。 40

【0048】

比較例 1

分散剤として、塩基櫛形ブロックコポリマーの代わりに、ポリカルボン酸系高分子分散剤である花王（株）製ホモゲノールL18を添加した以外は、実施例1と同様にして、カーボンナノチューブの分散液を作製した。

【0049】

得られた分散液を用いて、実施例1と同様にして成膜した印刷膜を観察した結果を図5 50

(a) に示す。印刷膜には、粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きな凝集粒が観察された。

【0050】

実施例 3

ガラス基板上に、ITO をスパッタ法を用いて成膜し、導電膜層（カソード電極）を形成させた。得られたカソード電極上に、実施例 1 で得られたカーボンナノチューブ分散液を用いて、印刷法により、電子放出源となるカーボンナノチューブ膜を成膜した。成膜したカーボンナノチューブ膜は、 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、カーボンナノチューブ膜の凹凸を、表面粗さ計（（株）アルバック製 DEK TAK 3030）を用いて調べたところ、 $\pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、凹凸が少ないことがわかった。さらに、カーボンナノチューブ膜上に、印刷法により、絶縁層を成膜した。絶縁層の厚さは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。つぎに、真空蒸着装置を用いて、真空蒸着法により、引き出し電極（ゲート電極）を成膜した。

【0051】

続けて、フォトリソ技術によりレジスト膜（クラリアント社製 AZP 4330）を塗布し、マスク露光によりパターンを形成し、ドライエッチング法により、ゲート電極および絶縁層に、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の微小な開口部を作り、カーボンナノチューブ膜が露出するような状態にした。

【0052】

得られた電子放出部は、カーボンナノチューブ膜の凹凸が少ないため、電極との短絡がなかった。

【0053】

実施例 4

カーボンナノチューブ分散として、実施例 2 で得られたカーボンナノチューブ分散液にした以外は、実施例 3 と同様にして、電子放出部を得た。

【0054】

得られた電子放出部は、カーボンナノチューブ膜の凹凸が少ないため、電極との短絡がなかった。

【0055】

実施例 5

実施例 3 で得られた電子放出部を用いて、発光表示素子を製造した。上部基板上に、赤、青、緑の各蛍光体を印刷法によって積層し、蛍光体層の上に、電極となるアルミ膜層を、真空蒸着法によって形成させることにより、発光部を得ることができた。得られた発光部と実施例 2 で得られた電子放出部とを、低融点ガラスを塗布したスペーサガラスをはさみ、上下基板の位置合わせを行い、 450°C で焼成して容器にし、容器に接続された排気管により真空排気することにより、発光表示素子を得ることができた。

【0056】

得られた発光表示素子の上部基板のアルミ膜に $5\sim 10\text{ kV}$ の電圧 V_a を供給し、電子放出部のカソード電極—ゲート電極間に $10\sim 100\text{ V}$ 程度の電圧 V_g を供給することにより、開口部の中のカーボンナノチューブ膜のカーボンナノチューブ先端に電界集中が起こり、 $2\text{ V}/\mu\text{m}$ あたりから電子放出が始まる。放出された電子は、アルミ電極に印加された高電圧に引かれて進み、対向する蛍光体に衝突し発光する。このようにして、表示発光素子の高輝度発光が観察できた。

【0057】

実施例 6

実施例 4 で得られた電子放出部を用いた以外は、実施例 5 と同様にして、発光表示素子を得た。

【0058】

得られた発光表示素子の上部基板のアルミ膜に $5\sim 10\text{ kV}$ の電圧 V_a を供給し、電子放出部のカソード電極—ゲート電極間に $10\sim 100\text{ V}$ 程度の電圧 V_g を供給することにより、開口部の中のカーボンナノチューブ膜のカーボンナノチューブ先端に電界集中が起こり、 $2\text{ V}/\mu\text{m}$ あたりから電子放出が始まる。放出された電子は、アルミ電極に印加さ

れた高電圧に引かれて進み、対向する蛍光体に衝突し発光する。このようにして、表示発光素子の高輝度発光が観察できた。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】 塩基櫛形ブロックコポリマーの分散作用を説明するための図である。

【図2】 シランカップリング剤の分散作用を説明するための図である。

【図3】 シランカップリング剤の状態（（a）モノマー、（b）シラノマー、（c）オリゴマー）を説明するための図である。

【図4】 カーボンナノチューブ分散液を使用した表示発光素子の構成を示す図である。

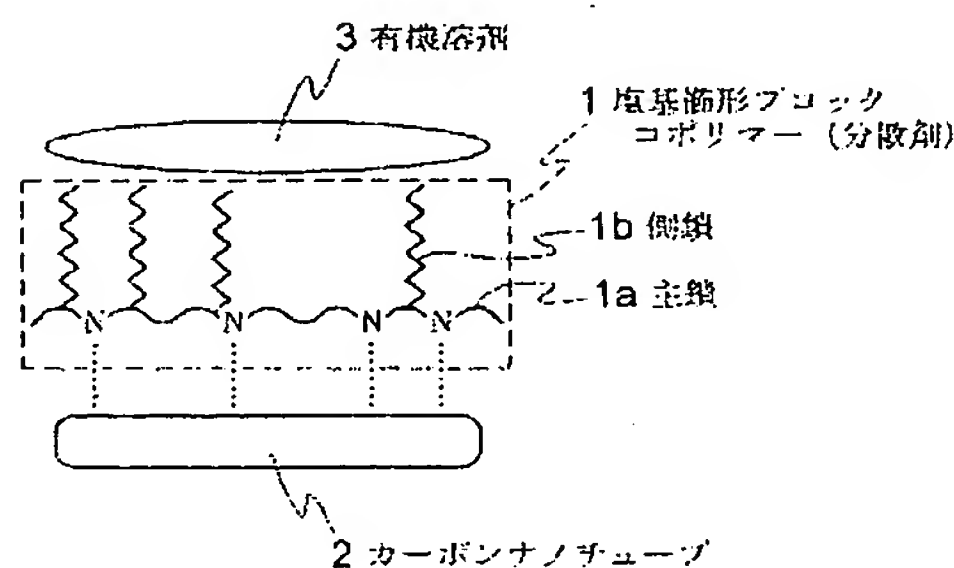
【図5】 （a）分散剤としてシングルポリマーを用いた場合、（b）塩基櫛形ブロックコ 10
ポリマーを用いた場合、および（c）シランカップリング剤を用いた場合のカーボンナノ
チューブ印刷膜の観察結果である。

【符号の説明】

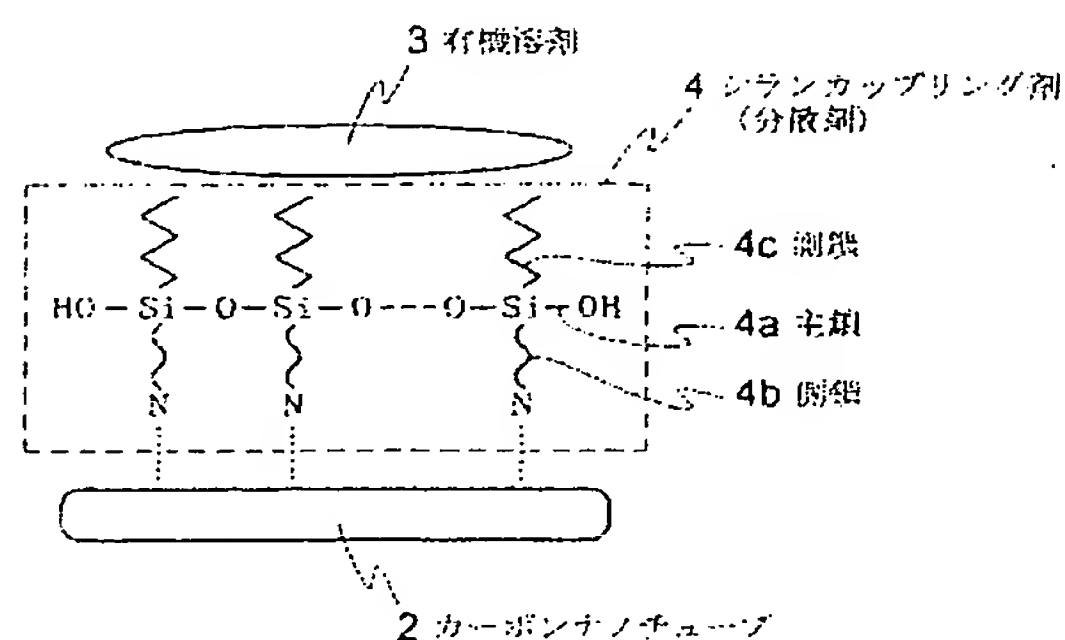
【0060】

1 塩基櫛形ブロックコポリマー、1a 主鎖、1b 側鎖、2 カーボンナノチューブ、3 有機溶剤、4 シランカップリング剤、4a 主鎖、4b 側鎖、5 上部基板、6 下部基板、7 カソード電極、8 カーボンナノチューブ膜、9 絶縁層、10 ゲート電極、11 蛍光体層、12 アルミ膜層、13 開口部。

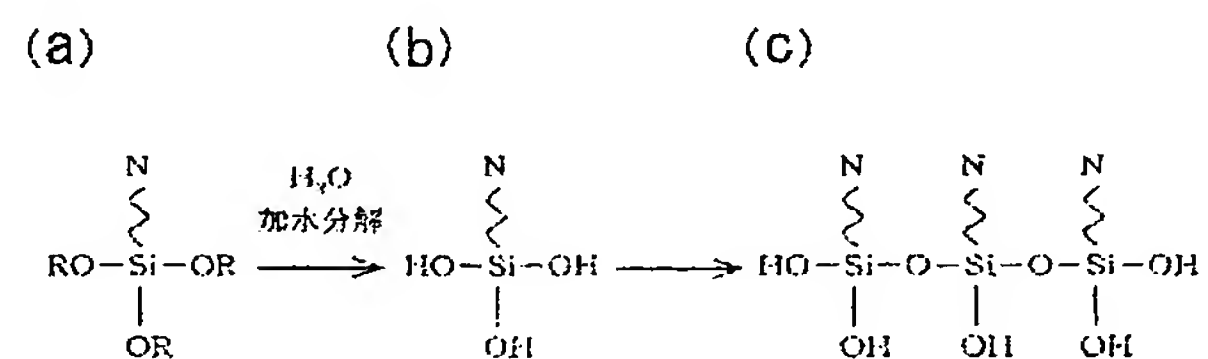
【図1】



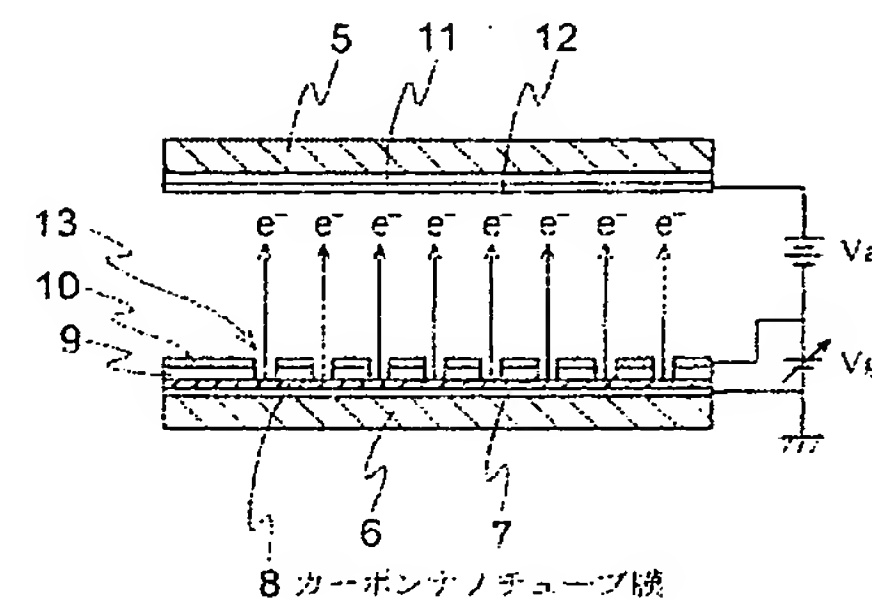
【図2】



【図3】



【図4】

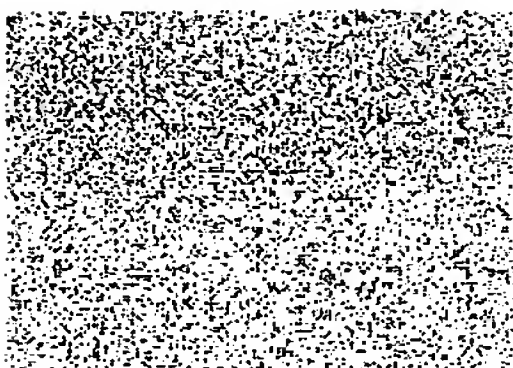


【図 5】

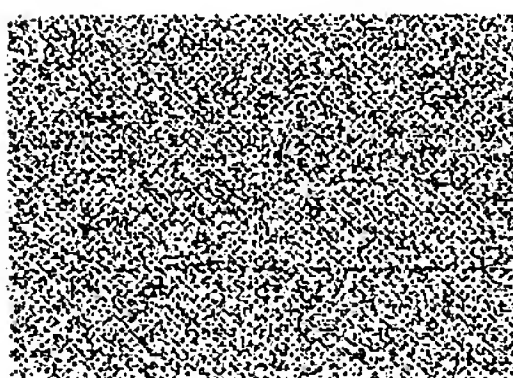
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F 1

テーマコード (参考)

C 0 8 L 101/02

C 0 8 L 101/02

(72)発明者 小林 利夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AA071 CM011 CP091 DA016 FA006 FD206 GQ00 HA06

5C127 AA01 BA15 BB07 CC03 DD15 DD17 DD18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.